

汞的界面地球化学研究进展

Progress of interfacial geochemistry of mercury

丁振华¹, 王文华², 庄敏³

(1. 厦门大学 生命科学院, 福建 厦门 361005; 2. 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. 厦门大学 海洋与环境科学学院, 福建 厦门 361005)

中图分类号: P59

文献标识码: A

文章编号: 1000 3096(2005) 10 0054 04

汞的使用历史悠久, 工业革命以来, 汞广泛应用于工农业生产的各个方面。目前, 汞的人为释放通量已超过其自然通量^[1], 汞对人类和高等生物具有极大危害性, 低分子量的有机汞能引起神经系统的严重缺陷, 表现出强烈的致畸、致癌和致突变活性, 20世纪60年代日本爆发了震惊世界的水俣病事件^[2]。我国很早以来就将环境保护作为一项基本国策, 但由于种种原因, 我国水资源面临的污染却越来越严重。2001年度全国7大水系监测的752个重点断面中, I~III类水质仅占29.5%, IV类水质占17.7%, V类和劣V类水质占52.8%。“三河三湖”中淮河、辽河、巢湖污染加重, 海河V类和劣V类水质断面占74.9%, 太湖、滇池的所有断面均为V类和劣V类水质, “三河三湖”依然是我国污染最严重的水域^[3]。珠江、松花江沉积物中的汞污染严重^[4,5]。人们的活动场所如公园、游乐场也遭受到汞等重金属的污染^[6,7], 在我国经济最为活跃的长江沿岸, 汞通过渗滤作用进入地下水, 造成水源污染^[8]。

汞是唯一能在大气中以蒸汽形态存在, 并具有较高蒸汽压和较长滞留时间的重金属, 它的行为特征与其它金属元素有所不同, 可以在大气中以单质的形式存在, 并进行长距离的传输。许多学者阐述了汞在大气及全球范围的循环^[9,10], 但汞在不同环境介质界面的地球化学行为对于认识其不同环境介质中的迁移转换, 环境影响及保护具有重要意义。

1 环境中的汞

由于矿石和燃料中都含有汞, 伴随着采矿、金属冶炼、燃料燃烧, 汞和汞化合物就以粉尘、烟尘和污水的形式进入环境。同时自然界的火山活动、岩石风化使大量的汞进入环境, 人类活动使大气、土壤和水体中的汞明显的聚集。

尽管汞在地壳中的含量很低(8×10^{-8}), 但它的分布不均匀。汞属于亲硫元素, 很容易同硫结合形成矿物。它的分布、转化、迁移与地质环境、成土母岩、

植被、人类活动密切相关。土壤中汞的平均含量为10~150 ng/g, 在自然情况下土壤母岩是土壤中汞的主要来源, 发育在不同母岩上的同一类型土壤的含汞量差异很大。除母岩类型外, 土壤母质中的粘粒含量及气候、pH值、水分状况和有机质等都可以影响土壤中汞的含量。除了上述影响因素外, 大气和干湿沉降也会影响到土壤中汞的含量。

进入土壤的汞, 通过径流的机械作用、物理化学作用和生物作用, 最后有4种结果: 部分可溶性汞和粘土颗粒吸附的汞进入水体, 绝大部分通过理化作用滞留在土壤中, 部分通过生物吸收进入生物体内, 部分汞通过地气交换作用进入大气。

2 汞的界面行为

作为液体金属, 汞的行为特征与其它金属元素有所不同。除了生物转化作用和理化作用之外, 大气与地表环境(土壤、湖泊、海洋、河流)之间的交换具有重要的意义。汞重要的环境界面有: (1) 水体-大气界面, (2) 陆地-大气界面, (3) 沉积物-水体界面。

2.1 水体-大气之间的界面行为

海洋、湖泊等地表水体中的汞主要通过地表径流和大气的干、湿沉降输入^[10,11]。Baeyens等^[12]研究发现 Scheldt 三角洲和北海海水中的单质汞含量在夏季明显高于冬季, 并同浮游植物有明显的正相关。Scheldt 三角洲和北海海气界面间汞的交换通量具有季节性的变化, 夏季要比冬季高。Bilinski等^[13]发现河流入海口水体中汞的极大值不是固定不变的, 也

收稿日期: 2003 12 22; 修回日期: 2004 06 01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20077016); 中国博士后基金资助项目(2002032148)

作者简介: 丁振华(1966), 男, 河南辉县人, 博士后, 研究员, 研究方向为环境地球化学和环境生态学, E-mail: gzdingzhenhua@sohu.com

不总是在淡水/海水界面(FSI)处。在淡水、FSI和海水(直到底部)中活性汞/总汞的比值同样发生变化,并且取决于盐度、季节和气候。沉积物到FSI累积的汞主要为有机汞,部分汞与憎水性的颗粒有机炭有关。Diamond研究湖泊水体中Hg的行为时,发现 Hg^{2+} 是汞的主要的形态,控制着转化的动力学过程^[14]。Costa等人^[15]利用放射性示踪的方法,采用自然光和模拟光,研究了 $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$ 在天然海水中的转化。这一过程有助于理解海水-大气界面间的地球化学循环。Melamed等人^[16]认为汞在环境中的反应十分复杂,并且涉及到汞的各种形式,甲基汞的迁移性强于离子汞,腐质酸的存在可以显著提高单质汞的溶解性,形成的配合物更倾向于通过水环境扩散。

现在人们普遍认为汞在开放海洋的表层水中有几十年的滞留时间,大气沉降物对于水体和生物圈中的汞浓度是很重要的。总气态汞(TGM)的含量和变化性在夏季要显著强于冬季,夏季为 $1.1 \sim 7.5 \text{ ng/m}^3$,冬季为 $0.8 \sim 4.4 \text{ ng/m}^3$ 。一般地在夏季,气态汞主要从海到气传输,而在冬季以气态汞从大气沉降到海水中为主^[17]。

2.2 陆地-大气之间的界面行为

Gillis等^[18]发现土壤-大气之间的交换高度依赖于土壤温度和汞的浓度梯度(土壤孔隙中的总气态汞和土壤表面上方环境总气态汞之比)。湿的土壤具有较高的土壤挥发速率并降低土壤对汞的吸附。挥发速率随着土壤中水的增加而增加,在接近最大田间持水量时达到峰值,然后轻微降低直到水分达到饱和。袁兰等^[19]也发现在淹水条件下,土壤中的汞可以很快地挥发到大气中。而Kim等^[20,21]的研究表明在地-气交换过程中土壤中汞的释放频率(98%)远高于沉降。在下部Hg为 $3.15 \sim 14.38 (5.30 \pm 1.88) \text{ ng/m}^3$,而在高处为 $2.07 \sim 15.10 (1.06 \pm 1.69) \text{ ng/m}^3$,表明在居民区中汞的空气传输是很重要的。一个大型的垃圾填埋场一年可以释放6kg的气态汞^[22]。Poissant等^[23]研究发现日间地-气之间交换的最大速率可达 $8.3 \text{ ng/(m}^2 \cdot \text{h)}$,而在水-气之间沉降和挥发的汞在同一级别,水-气之间的交换受太阳辐射的影响,更主要的是在水面上方形成一稳定层,其间发生的氧化还原反应促进了水面挥发过程的进行,而在土壤表面没有发现这一稳定层。土壤-大气之间的交换速率为水-气之间的6~8倍。

2.3 沉积物-水体之间的界面行为

广泛分布于河流、湖泊和海洋底部的沉积物是地表生态系统和地质环境系统的有机组成部分,微

生物活动十分活跃,而且生存着许多重要的生物。由于沉积作用,水底沉积物成为重金属在地表环境中的最重要去处,沉积物与上覆水体间通过频繁交换作用,沉积物中蓄积的污染物还将可能成为河、湖和海洋再污染潜在的来源。现在不仅在发达国家,而且在发展中国家,许多水体和沉积物都遭受了不同程度的汞污染^[24~26]。

Amazon流域由于金矿开采,每年释放到环境中的汞约为70~170 t,在河流中发现了汞有机配合物,虽然还不能完全理解这些可溶性汞甲基化的过程,但可以肯定这些物质的形成与高的生物可利用性有关^[27]。Lechler等认为亚马逊流域高水平的汞主要由自然源和天然生物地球化学过程所致,人类活动从采矿点释放的汞主要在本地。水中汞含量受颗粒物的量影响,与上游金矿开采无关^[28]。当地的铁铝土累积了相当的汞,森林的消失、农作物的耕作促使土壤的风化,也使汞风化加剧。土壤淋蚀是该区的不同水系中表层沉积物汞含量增加的原因,沉积物中环境改变的记录同该区重要的开垦期相吻合^[29~31]。Heaven等^[32]也发现在哈萨克的Nura河流域的河床沉积物含有很高的汞尤其是在紧邻污染口的下游河道,并随距离的增加迅速下降,95%集中在距污染口25 km的河道中。数据显示大量的被污染沉积物没有被长距离转移到下游,但这并不影响汞通过水体向下游迁移,在洪水期可以从水环境迁出并在靠近河流的低地沉积。

Cl^- 和Hg有明显的正相关关系, Cl^- 增加,Hg的溶解度增加,形成 HgCl_3^- , HgCl_2^- , HgCl_4^- ,和 HgBrCl_2^- ,这种效果取决于pH和溶液的氧化还原状态,海水入侵是导致井水汞含量增高和汞矿物溶解的主要的自然因素^[33]。Smith等^[34]研究了Hg在St. Lawrence湖区沉积物和水体中的积累、迁移和生态危害。研究发现水环境的pH值、氧化还原条件、光照条件、水中离子的种类、含量、有机质和生物作用都对Hg的行为有影响^[35],无论水体中的汞还是陆地岩石圈、土壤中的汞都可以通过转化变为单质汞挥发到大气中^[36]。

尽管如此,有关沉积物-水体之间汞的界面行为的研究还不充分,一些机理也不清楚。在汞污染源被关闭30多年后,在Yatsushiro Sea沉积物中,在水平方向上汞含量随到污染源距离的增加而降低;而在垂直方向上汞并没有固定在沉积物中而是被转移了。无机汞是沉积物中汞的主要形态,有机汞约占总汞的1%^[37]。Trieste海湾由于受到世界第二大汞矿的污染,以及工业和生活污水的严重影响,水质的恶化,使

沉积物中的汞活化, 汞的甲基化速度加快, 使水生物体内的汞含量增加。在附近的汞矿关闭 10 年之后, 河流沉积物和河水中的汞仍然很高, 并没有出现预期的下降。Trieste 海湾中的无机汞主要来自原来被污染的河流, 而甲基汞来自底部沉积物^[38]。Huggett 等^[39]发现尽管 North Mississippi Lakes 沉积物中的汞含量逐年下降, 但湖泊鱼类的汞含量仍高于安全标准。我国的松花江虽经过多年治理, 松花江江水的总汞含量为 $0.15 \sim 0.38 \mu\text{g/L}$, 超过了 $0.03 \mu\text{g/L}$ 的流域自然本底, 干流沉积物中总汞含量 $0.028 \sim 0.104 \text{ mg/kg}$, 大多数江段沉积物总汞超过 0.036 mg/kg 的背景值。二松江段沉积汞尚有 31.1 t , 松花江干流沉积汞约有 26.6 t , 全江尚有沉积汞 57.7 t , 构成严重的次生汞污染源^[5, 40, 41]。

3 问题与展望

虽然国内外许多研究人员对 Hg 的环境地球化学行为和影响进行了大量研究, 但对许多问题的看法还有许多分歧。沉积物表层普遍出现一些微量金属元素自一定深度向上递增的趋势, 许多研究者都将这种现象作为工业革命以来人为污染不断增加的证据^[42, 43], 但也有人认为这是微量元素在早期成岩过程中存在的再迁移作用导致这种记录的失真^[44]。然而, 毫无疑问随着沉积物水界面之间各种物理化学条件的变化, 这些重金属元素在水体和沉积物中的含量和存在形式也必然发生变化^[45, 46]。

随着我国经济的快速发展和对环境汞污染的关注, 一些老的汞污染源正逐步得到控制, 但也出现了一些新的汞污染源和关注热点。为了解决工农业发展产生的大量废物, 我国从 20 世纪 80 年代开始修建的垃圾处理场, 由于当时客观条件和设计思想的局限, 一些处理场侧重于垃圾的收集填埋, 没有考虑对重金属污染物综合处理, 这些垃圾处理场正成为城镇新的污染源, 尤其是垃圾填埋场的甲基汞排放问题。长期以来, 我国矿山开发过程中堆积的尾矿、弃矿、矿渣和煤矸石, 形成了巨大的废石山, 既侵占了大量的耕地, 又对环境生态形成长期的威胁, 几乎所有的矿山在关闭之后, 对环境的污染依然存在。目前在我国经济最活跃的珠江三角洲和长江三角洲都存在着水质性水资源短缺。三峡工程的完成和南水北调工程的开工, 尤其是东线调水工程可能会使长江的入海水量减少, 海水的内侵将改变长江口及附近的水体环境状况及盐度、pH 值等环境参数, 使水体底部沉积物的稳定条件改变, 对水质和生态系统都将产生很大的影响。随着对饮水卫生的重视, 有关 Hg 的界面环境化学行为的研究必将在国内外引起越来越多的重视。

参考文献:

- [1] Scheuhammer A M. Acidification related changes in the biogeochemistry and ecotoxicology of mercury, cadmium, lead and aluminum: overviews[J]. **Environ Pollut**, 1991, 71: 87–90.
- [2] Wheatly B, Wheatley M A. Methylmercury and the health of indigenous peoples: a risk management challenge for physical and social sciences and for public health policy[J]. **The Science of the Total Environment**, 2000, 259: 23–29.
- [3] 国家环境保护局. 2001 年中国环境状况公报[EB/OL]. <http://www.sepa.gov.cn/64936826882962272/index.shtml> 2002–04–11.
- [4] 郑习健. 珠江广州河段底泥中汞铜铅的污染及其与有机质、硫化物积累的关系[J]. **热带亚热带土壤科学**, 1994, 3(3): 132–137.
- [5] 刘永懋. 江河水域甲基汞污染防治技术与战略[J]. **水电站设计**, 2000, 16(3): 95–98.
- [6] 马建华. 乌鲁木齐市水上乐园沉积物中重金属污染调查[J]. **干旱环境监测**, 1997, 11(2): 87–91.
- [7] 孙胜龙, 丁蕴铮. 长春南湖底泥磷、氮和重金属元素环境地球化学行为研究[J]. **环境科学研究**, 1999, 12(4): 37–41.
- [8] 曾韶华. 长江中下游地区地下水汞元素的背景特征及其形成的影响因素[J]. **江苏环境科技**, 1988, 3: 12–15.
- [9] Mason RP, Fitzgerald W F, Morel FM. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences[J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1994, 58: 3 191–3 198.
- [10] Lin Che Jen, Pehkonen S O. The chemistry of atmospheric Mercury: a review[J]. **Atmospheric Environment**, 1999, 33: 2 067–2 079.
- [11] Rea A W, Lindberg S E, Keeler G J. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall[J]. **Atmospheric Environment**, 2001, 35: 3 453–3 462.
- [12] Baeyens W, Leermakers M. Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt Estuary and the North Sea[J]. **Marine Chemistry**, 1998, 60: 257–266.
- [13] Bilinski H, Kwokal Z, Plavsic M, et al. Mercury distribution in the water column of the stratified Krka Estuary (Croatia): importance of natural organic matter and of strong winds[J]. **Water Resource**, 2000, 34: 2 001–2 010.
- [14] Diamond M L. Development of a fugacity/aquivalence model of mercury dynamics in lakes[J]. **Water Air**

- Soil Pollution**, 1999, 111(1-4): 337-357.
- [15] Costa M, Liss P S. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg^0 air sea fluxes[J]. **Marine Chemistry**, 1999, 68: 87-95.
- [16] Melamed R, Villas Boas R C, Goncalves G O, *et al.* Mechanisms of physico chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: relative mobility of mercury species[J]. **J Geochemical Exploration**, 1997, 58: 119-124.
- [17] Marks R, Beldowska M. Air sea exchange of mercury vapor over the Gulf of Gdansk and southern Baltic Sea[J]. **J Marine Systems**, 2000, 27: 315-324.
- [18] Gillis A A, Miller D R. Some local environmental effects on mercury emission and absorption at a soil surface[J]. **The Science of the Total Environment**, 2000, 260: 191-200.
- [19] 袁兰, 钟崇林. 一甲基汞在土-水-气体系中迁移及转化规律的研究[J]. 农业环境保护, 1996, 15: 58-61.
- [20] Kim K H, Kim M Y. The exchange of gaseous mercury across soil-air interface in a residential area of Seoul, Korea[J]. **Atmospheric Environment**, 1999, 33: 3153-3165.
- [21] Kim K H, Kim M Y. Some insights into short term variability of total gaseous mercury in urban air[J]. **Atmospheric Environment**, 2001, 35: 49-59.
- [22] Kim K H, Kim M Y, Lee G W. The soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large-scale municipal landfill area[J]. **Atmospheric Environment**, 2001, 35: 3475-3493.
- [23] Poissant L, Casimir A. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites [J]. **Atmospheric Environment**, 1998, 32: 883-893.
- [24] Vallius H. Anthropogenically derived heavy metals in recent sediments of the Gulf of Finland, Baltic Sea [J]. **Chemosphere**, 1999, 38: 945-962.
- [25] 谷国传, 胡方西, 胡辉, 等. 南汇咀~嵊泗海域水体重金属元素分布及其污染评价[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 1999, 1: 78-85.
- [26] Brack K, Johannesson L T, Stevens R L. Accumulation rates and mass calculations of Zn and Hg in recent sediments, Gota alvstuary, Sweden[J]. **Environ Geol**, 2001, 40: 1232-1241.
- [27] Eeech J A, Veiga M M, Tromans D. Emission and stability of mercury in the Amazon[J]. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 1997, 36: 231-239.
- [28] Lechler P J, Miller J R, Lacerda L D, *et al.* Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River Basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments[J]. **The Science of the Total Environment**, 2000, 260: 87-96.
- [29] Roulet M, Lucotte M, Canuel R, *et al.* Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon[J]. **The Science of the Total Environment**, 1998, 213: 203-211.
- [30] Roulet M, Lucotte M, Canuel R, *et al.* Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon [J]. **Chemical Geology**, 2000, 165: 243-266.
- [31] Fadini P S, Jardim W F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury [J]. **The Science of the Total Environment**, 2001, 275: 71-82.
- [32] Heaven S, Ilyushchenko M A, Tanton T W, *et al.* Mercury in the river Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water[J]. **The science of the Total Environment**, 2000, 260: 35-44.
- [33] Grassi S, Netti R. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany Italy)[J]. **Journal of Hydrology**, 2000, 237: 198-211.
- [34] Smith J N, Schafer C T. Sedimentation, bioturbation, and Hg uptake in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence [J]. **Limnol Oceanogr**, 1999, 44(1): 207-219.
- [35] Boening D W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review [J]. **Chemosphere**, 2000, 40: 1335-1351.
- [36] Walschlagel D, Kock H H, Schroeder W H, *et al.* Mechanism and significances of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe[J]. **Atmospheric Environment**, 2000, 34: 3745-3755.
- [37] Tomiyasu T, Nagano A, Yonehara N, *et al.* Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, South western Japan: spatial variations of mercury in sediment [J]. **The Science of the Total Environment**, 2000, 257: 121-132.

(下转第64页)

- [38] Horvat M, Covelli S, Faganeli J, *et al.* Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste[J] . **The Science of the Total Environment** 1999, 237/238: 43 - 56.
- [39] Huggett D B, Steevens J A, Allgood J C, *et al.* Mercury in sediment and fish from North Mississippi Lakes[J] . **Chemosphere** 2001, 42: 923 - 929.
- [40] 刘永懋. 松花江汞与甲基汞污染综合防治及其研究成果[J] . 水资源保护, 1995, 3: 7 - 12
- [41] 于常荣, 王炜, 梁冬梅, 等. 松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究[J] . 长春地质学院学报, 1994, 24: 102 - 109.
- [42] Valette Silver N J. Historical reconstruction of contamination using sediment cores: A review[J] . **Noaa Technical Memorandum NOS/ORCA**, 1992, 65: 1 - 40.
- [43] Pilgrim W, Poissant L, Trip L. The northeast states and Eastern Canadian Provinces mercury study: a framework for action: summary of the Canadian chapter[J] . **The Science of the Total Environment** 2000, 261: 177 - 184.
- [44] 万国江, 陈振楼, 万曦, 等. 湖泊沉积物 水界面铁锰循环研究新进展[J] . 地质地球化学, 1996, 24 (2): 5 - 8.
- [45] Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, *et al.* Contaminants in sediments: remobilization and demobilization [J] . **The Science of Total Environment** 2001, 266: 195 - 202.
- [46] Neumann T, Leipe T. Heavy metal enrichment in surfacial sediments in the Oder River discharge area: source or sink for heavy metal[J] . **Appl Geochem** 1998, 13: 329 - 337.
- (本文编辑: 张培新)